

**MANUFACTURE OF FLUOROPLASTIC ION EXCHANGE MEMBRANE**

**Publication number:** JP57115425  
**Publication date:** 1982-07-17  
**Inventor:** MIYAKE HARUHISA; SUGAYA YOSHIO  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C08F214/18; C08J5/22; C25B13/08; C08F214/00;  
C08J5/20; C25B13/00; (IPC1-7): C08F214/18;  
C08J5/22; C25B13/08  
**- european:**  
**Application number:** JP19800178712 19801219  
**Priority number(s):** JP19800178712 19801219

**Report a data error here**

**Abstract of JP57115425**

**PURPOSE:** To obtain titled ion exchange membrane of increased capacity of casting into film a concentrated non-aqueous dispersion prepared by substituting a hydrophilic organic solvent for the aqueous medium of a specific acid-type fluorinated polymer dispersion. **CONSTITUTION:** (A) A fluorinated ethylenic unsaturated monomer such as tetrafluoroethylene and (B) a polymerizable monomer having acid-type functional group (e.g. a compound of the formula) are copolymerized in an aqueous medium, by the action of an initiator to effect an aqueous dispersion of an acid-type fluoropolymer containing 5-40mol% of the component (B). The aqueous medium of the dispersion is then substituted by a hydrophilic organic solvent without degrading the dispersed condition to obtain a non-aqueous dispersion of said polymer. The resulting dispersion is subjected to casting to form a film, thus obtaining the objective ion exchange membrane.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—115425

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 5/22  
// C 08 F 214/18  
C 25 B 13/08

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7415—4F  
7102—4J  
6761—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 弗素樹脂イオン交換膜の製造方法

⑯ 発明者 菅家良雄

横浜市南区榎町2—78—1

⑰ 特 願 昭55—178712

⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)12月19日

東京都千代田区丸の内2丁目1

⑲ 発明者 三宅晴久

番2号

横浜市神奈川区栗田谷62

⑳ 代理人 弁理士 内田明

外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

弗素樹脂イオン交換膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 弗素化したエチレン系不飽和単量体と酸型官能基を有する重合能ある官能性単量体とを、重合開始源の作用により水性媒体中で共重合せしめ、前記官能性単量体含有量5～40モル%の酸型フッ素化重合体を分散状態で含む水性分散液を得、該水性分散液の分散状態を破壊することなく、該水性分散液の水性媒体を親水性有機溶剤に置換して酸型フッ素化重合体の非水系分散液を得、該非水系分散液を用いてキャスト法により前記酸型フッ素化重合体を膜状にすることを特徴とする弗素樹脂イオン交換膜の製造方法。

2. 官能性単量体が一般式  $CF_2=CH-(CFX')_p-(OCF_2CFY)_1-(O)_m-(CFY')_n-A$  (但し、式中の  $p$  は0～1、 $1$  は0～3、 $m$  は0～1、 $n$  は

0～12の整数であり、 $X$  はフッ素原子、塩素原子又は  $-CF_3$  であり、 $X'$  はフッ素原子又は  $-CF_3$  であり、 $Y$  はフッ素原子又は  $-CF_3$  であり、 $Y'$  はフッ素原子又は炭素数1～10個のパーフルオロアルキル基であり、 $A$  は  $-CN$ 、 $-COOR_1$ 、 $-COOH$ 、 $-COOM$ 、 $-CONR_2R_3$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3M$ 、

$-SO_3H$ 、 $-P(OH)_2$ 、 $-P(OR_1)_2$ 、 $-P(OM)_2$  などの

酸型官能基であり、 $R_1$  は炭素数1～10のアルキル基、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素原子又は  $R_1$  であり、 $M$  はアルカリ金属又は第四級アンモニウム基である)で表わされるフルオロビニル化合物である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 弗素化したエチレン系不飽和単量体が一般式  $CF_2=CHZ-Z'$  (但し、 $Z$ 、 $Z'$  はフッ素原子、塩素原子、水素原子、又は  $-CF_3$  である)で表わされるフッ素化オレフィン化合物である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

4. 官能性単量体が一般式  $CF_2=CH-(OCF_2CH)_q-$   
 $CF_3$

(2)

$(O)_r-(CF_2)_q-B$  (但し、式中の  $q$  は  $0 \sim 1$ 、 $r$  は  $0 \sim 1$ 、 $q$  は  $0 \sim 8$  の整数であり、 $B$  は  $-COOR$ 、 $-SO_2F$  又は  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -P(OR)_2 \end{smallmatrix}$  であり、 $R$  は低級アルキル基である) で表わされるフルオロビニル化合物である特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

5. 弗素化したエチレン系不飽和単量体として四弗化エチレンを使用する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。
6. 共重合反応温度  $20 \sim 90^\circ C$  で実施する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
7. 共重合反応圧力  $7 \text{ kg/cm}^2$  以上で実施する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
8. 生成水性分散液中の酸型フッ素化重合体濃度を  $40$  重量% 以下に制御して共重合反応を実施する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、弗素樹脂イオン交換膜の製造方法

(3)

池用隔膜、一般透析用隔膜その他の多くの用途に使用されることが最近注目されている。そして、かゝる酸型フッ素化重合体の有機溶剤溶液が得られるならば、フィルム化の手段、操作が極めて容易になり、任意の複雑な形状や極めて薄い隔膜も製造可能となると共に、含浸による隔膜の製造も円滑となり、更に隔膜におけるピンホールの補修や適宜物体表面のフッ素化重合体による被覆も可能になるなど、溶液化による種々の利点がもたらされる。

而して、スルホン酸のような極性の高い強酸性基を有するフッ素化重合体の場合には、特公昭48-13333号公報に見られるように、スルホン酸基が酸、スルホンアミド又はスルホネートの如き特定の形態にあるときのみ、例外的に高極性の有機溶剤に溶解することが知られている。

本出願人は、カルボン酸型フッ素化重合体の有機溶剤溶液について、先に2件の特許出願をした。即ち、特開昭54-107949号公報

(5)

に關し、更に詳しく言えば、水性媒体中共重合により得られる水性分散液の分散状態を破壊することなく、水性媒体を親水性有機溶剤に置換して得られる高濃度非水系分散液を使用したキャスト法による弗素樹脂イオン交換膜の新規な製造方法に關する。

従来より、フッ素化重合体は一般的に有機溶剤に対する耐性を有することから、かゝるフッ素化重合体の有機溶剤溶液は殆んど知られていない。特に、主鎖骨格炭素原子にフッ素原子が多数結合したフッ素化重合体を良好に溶解し得る有機溶剤は知られていない。

一方、前記の如きフッ素化重合体の溶液が得られるならば、種々の商業的利用の道が拡大する。例えば、四弗化エチレンの如きフッ素化オレフィンとカルボン酸型又はスルホン酸型側鎖を有するフッ素化モノマーとの共重合体は、耐酸化性、耐塩素性、耐アルカリ性、耐熱性の優れた陽イオン交換樹脂体として、水酸化アルカリと塩素とを製造する際の電解用隔膜、燃料電

(4)

に記載されたカルボン酸側鎖を  $-COOQ$  ( $Q$  はアルカリ金属など) として有するフッ素化重合体が、アルコール、グリコールの如き極性の大きな有機溶剤に溶解された溶液、あるいは特願昭54-56912号明細書に記載された、カルボン酸エステル基含有のペンダント側鎖を有するフッ素化重合体がトリクロロトリフルオロエタン、ベンゾトリフルオライドの如き含フッ素有機溶剤に溶解された溶液である。

本発明者等の研究によれば、前記の如き有機溶剤溶液は、フッ素化重合体の濃度を高くすることが難しく、通常5重量%程度の濃度の溶液が得られる程度である。そして、かゝる溶液からの造膜を考えると、フッ素化重合体の濃度は可及的高くするのが望ましいのは当然である。

本発明者等は、高濃度溶液化を目的として種種の検討を重ねた結果、次の如き極めて興味深い知見を得るに至つた。即ち、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基の如き酸型官能基を有する酸型フッ素化重合体は、水性媒体中で

(6)

の乳化重合などにより高濃度の水性分散液として製造され得るものであり、かかる水性分散液の水性媒体をアルコールの如き親水性有機溶剤に置換することが可能である。そして、その理由は必ずしも明確でないが、親水性有機溶剤にて置換しても、分散状態が破壊されることはなく、安定な分散状態を保持した非水系分散液が得られる。更に、かくして得られる非水系分散液は、有機溶剤溶液と同様にフィルム化などに適用され得る。例えば、カルボン酸型やスルホン酸型フッ素化重合体の水性ラテックスは、適当な遠心分離操作により水性媒体層とポリマー濃度の向上したラテックス層に分離可能であり、かかる濃縮ラテックス層に親水性有機溶剤を加え、遠心分離操作を繰り返すと、濃縮ラテックス層中の水性媒体含有量が減少し、親水性有機溶剤による置換が達成される。かかる酸型フッ素化重合体は水性ラテックスの分散状態を保持して親水性有機溶剤中に分散している。そして、かかる置換処理によつて、水性ラテックスにお

(7)

本発明においては、特定の酸型フッ素化重合体の非水系分散液を使用することが重要である。而して、本発明における特定の置換処理手段によれば、濃度50重量%程度の高濃度の非水系分散液が広範な種類の親水性有機溶剤を使用して容易に得られ、かつ分散液の機械的或は化学的安定性は極めて良好である。分散液の粘度は用いる溶剤の種類を選択することにより目的、用途に応じて自在に調整可能である。而して、該非水系分散液をキャストすることによりピンホール等の欠陥のない良好な共重合体のフィルムを円滑有利に得ることができる。

本発明においては、官能性単量体としてカルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基もしくはこれらの基に転換し得る酸型官能基を含有する重合能ある単量体を使用することが重要である。かかる酸型官能性単量体(1)は、生成重合体の耐塩素性、耐酸化性などを考慮して、通常はフルオロビニル化合物であることが望ましく、好適なものとしては、一般式  $\text{CF}_2=\text{CX}-(\text{CFX}')_p-$

(9)

けるポリマー濃度と同様のポリマー濃度を保持した非水系分散液が得られる。特願昭54-149479号及び特願昭54-157989号明細書などを参照。

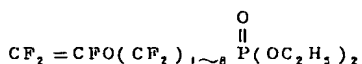
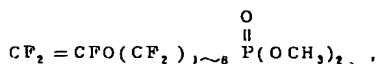
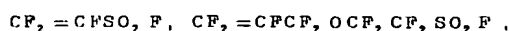
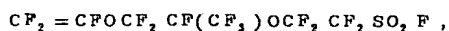
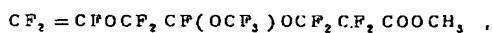
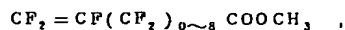
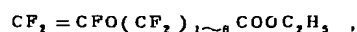
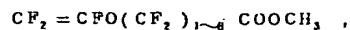
本発明は、前記知見から発展して完成したのであり、前記非水系分散液からキャスト法により円滑有利に膜状物が形成可能であるという事実の発見に基づいたものである。即ち、本発明は、弗素化したエチレン系不飽和単量体と酸型官能基を有する重合能ある官能性単量体とを、重合開始源の作用により水性媒体中で共重合せしめ、前記官能性単量体含有量5~40モル%の酸型フッ素化重合体を分散状態で含む水性分散液を得、該水性分散液の分散状態を破壊することなく、該水性分散液の水性媒体を親水性有機溶剤に置換して酸型フッ素化重合体の非水系分散液を得、該非水系分散液を用いてキャスト法により前記酸型フッ素化重合体を膜状にすることを特徴とする弗素樹脂イオン交換膜の製造方法を新規に提供するものである。

(8)

$(\text{OCF}_2\text{CFX})_1-(\text{O})_m-(\text{CFX}')_n-\text{A}$  で表わされるフルオロビニル化合物が例示される。ここで、 $p$  は0~1,  $1$  は0~3,  $m$  は0~1,  $n$  は0~12の整数であり、 $X$  はフッ素原子、塩素原子又は $-\text{CF}_3$ であり、 $X'$  はフッ素原子又は $-\text{CF}_3$ であり、 $Y$  はフッ素原子又は $-\text{CF}_3$ であり、 $Y'$  はフッ素原子又は炭素数1~10個のパーフルオロアルキル基である。また $A$  は、 $-\text{CN}$ ,  $-\text{COF}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_1$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{CONR}_2\text{R}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{F}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{OH})_2$ ,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{OR}_1)_2$ ,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{OM})_2$  などの酸型官能基であり、 $R_1$  は炭素数1~10個のアルキル基、 $R_2$ ,  $R_3$  は水素原子又は $R_1$  であり、 $M$  はアルカリ金属又は第四級アンモニウム基である。性能上及び入手性の点から、 $X$  はフッ素原子、 $Y$  は $-\text{CF}_3$ ,  $Y'$  はフッ素原子、 $p$  は0,  $1$  は0~1,  $m$  は0~1,  $n$  は0~8であり、また $A$  は、共重合反応性などから $-\text{COOR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{F}$  又は  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{OR})_2$  であり、 $R$  が低級アルキル基であるものが好ましい。かかるフルオロビニ

(10)

ル化合物の好ましい代表例としては、



などがあげられる。

次に、弗素化したエチレン系不飽和単量体(II)としては、四弗化エチレン、三弗化塩化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化エチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニルなどが例示され、好適には一般式  $\text{CF}_2=\text{CZ}\text{Z}'$  (ここで、Z, Z' はフッ素原子、塩素原子、水素原子、又は  $\text{CF}_3$  である) で表わされるフッ素化オレフィン化合物である。なかでもパーフルオロオレフィン化合物

(11)

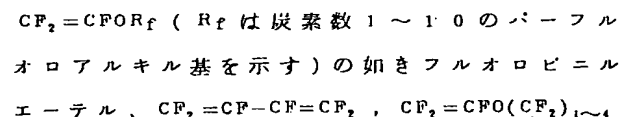
製造上及び生成共重合体の性能上などから、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの使用が特に好ましい。また、例えばジビニルモノマーの併用により、得られる共重合体を架橋し、フィルム、膜など成形物にした場合の機械的強度を改善せしめることが可能である。

本発明の酸型フッ素化重合体において、前記の官能性単量体(I)、フッ素化オレフィン化合物(II)、更には前記オレフィン化合物(III)その他の成分の組成割合は、第一にフッ素化重合体の性能、例えば電解槽用イオン交換膜などとした場合の性能に関係し、また水性分散液から非水系分散液への親水性有機溶剤による置換処理時の分散状態の安定性に関係するので重要である。まず、官能性単量体(I)の存在量はイオン交換容量と直接関係し、また分散状態の安定性にも関係するが、共重合体中5～40モル％、特に10～30モル％程度が好適である。該官能性単量体(I)の存在量が大きすぎると、イオン交換膜とした場合などの機械的強度を損ない、更には含水

(13)

が好ましく、特に四弗化エチレンが好適である。

本発明においては、前記官能性単量体(I)及びエチレン系不飽和単量体(II)の各モノマー化合物のそれぞれを二種以上で使用することもでき、またこれらの化合物の他に、他の成分、例えば一般式  $\text{CH}_2=\text{CR}_4\text{R}_5$  (ここで、 $\text{R}_4, \text{R}_5$  は水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は芳香核を示す) で表わされるオレフィン化合物(III)、



の如きフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_{1\sim 4}$ 、 $\text{OCF}=\text{CF}_2$  の如きジビニルモノマー、更にはカルボン酸型官能性単量体などに他のスルホン酸型官能性単量体などの一種又は二種以上を併用することもできる。オレフィン化合物(III)の好ましい代表例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などがあげられ、なかでも

(12)

量の増大によるイオン交換性能の低下をきたし、また余りに少ない存在量ではイオン交換機能を示さないなどの他に、置換処理時の分散状態の保持安定性が損なわれるので好ましくない。

本発明において、フッ素化重合体中の酸型側鎖の存在が、分散状態の安定性に関係している理由は必ずしも明確でない。しかし、水性分散液の遠心分離処理などにおいて、濃縮ラテックス層中でカルボン酸基やスルホン酸基の如き酸型官能基を有する酸型フッ素化重合体が安定な分散状態を保持するのに対して、カルボン酸基やスルホン酸基など官能基をもたないフッ素化重合体は同程度の濃縮時にラテックス破壊の生起が観察されることから、酸型側鎖が分散状態の安定性に何らかの寄与をしているものと考えられる。かかる説明は、本発明の理解の助けとするためのもので、本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

而して、本発明の共重合体中における前記(I)の化合物の残りは、前記(II)と更には(III)その他の

(14)

化合物が占めることになるが、(Ⅲ)のオレフィン化合物の存在量は、イオン交換膜などとした場合の電氣的、機械的性質及び耐塩素性などに大きく関係するので重要である。従つて、オレフィン化合物(Ⅲ)を併用する場合には、オレフィン化合物(Ⅲ)/フッ素化オレフィン化合物(Ⅲ)のモル比が、好ましくは5/95～70/30、特に10/90～60/40にするのが好適である。また、フルオロビニルエーテルやジビニルエーテルなどを併用する場合にも、共重合体中30モル%以下、好ましくは2～20モル%程度の使用割合とするのが好適である。

本発明の好適な実施態様では、イオン交換容量は、0.5～2.2ミリ当量/グラム乾燥樹脂という広い範囲から選択されるが、特徴的なことは、イオン交換容量を大きくしても、生成共重合体の分子量を高くでき、従つて共重合体の機械的性質や耐久性は低下することがないのである。イオン交換容量は、上記の範囲でも、共重合体の種類に応じて異なるが、好ましくは0.8

(15)

のように水で充分洗浄した。その後、このH型の膜0.5gを、0.1NのNaOH 25mlに水を25ml加えてなる溶液中に、室温で2日間静置した。次いで膜をとり出して、溶液中のNaOHの量を0.1NのHClで逆滴定することにより求めるものである。

本発明においては、官能性単量体とフッ素化オレフィン化合物との共重合反応を、水性媒体の使用量を水性媒体/官能性単量体の重量比で20/1以下にし、好ましくは10/1以下に制御して実施することが好適である。水性媒体の使用量が多すぎる場合には、共重合反応速度が著しく低下し、高い共重合体収量を得るために長時間を要することになる。また、水性媒体が多すぎると高イオン交換容量にした場合に高い分子量を達成するのが難しくなる。更に水性媒体の多量使用には、次の如き難点が認められる。例えば、反応装置の大型化あるいは共重合体分離回収など作業操作面の不利があげられる。

次に、本発明においては、7 kg/m<sup>2</sup>以上の共重

(17)

ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上、特に1.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上の場合が、イオン交換膜としての機械的性質及び電気化学的性能上好ましい。また、本発明における酸型フッ素化重合体の分子量は、イオン交換膜としての機械的性能及び成膜性と関係するので重要であり、T<sub>Q</sub>の値で表示すると、150℃以上、好ましくは170～340℃、特に180～300℃程度とするのが好適である。

本明細書中において「T<sub>Q</sub>」なる言葉は、次のように定義されるものである。即ち、共重合体の分子量に關係する容量流速100 ml/秒を示す温度がT<sub>Q</sub>と定義される。ここにおいて容量流速は、共重合体を30 kg/cm<sup>2</sup>加圧下、一定温度の径1 mm、長さ2 mmのオリフィスから熔融流出せしめ、流出する共重合体量をml/秒の単位で示したものである。尚「イオン交換容量」は、次のようにして求めた。即ち、H型の陽イオン交換樹脂膜を、1NのHCl中で60℃、5時間放置し、完全にH型に転換し、HClが残存しな

(16)

合反応圧力を採用することが好適である。共重合反応圧力が低すぎる場合には、共重合反応速度を実用上満足し得る高さに維持することができず、高分子量の共重合体の形成にも難点が認められる。又、共重合反応圧力が低すぎると、生成共重合体のイオン交換容量が極端に高くなり、含水量増大などによる機械的強度、イオン交換性能の低下傾向が増大することになる。

尚、共重合反応圧力は、工業的実施における反応装置上又は作業操作上などを考慮して、50 kg/cm<sup>2</sup>以下から選定されるのが望ましい。かかる範囲よりも高い共重合反応圧力の採用は可能であるが、本発明の目的を比例的に向上せしめ得るものではない。従つて、本発明においては、共重合反応圧力を7～50 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは9～30 kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選定するのが最適である。

本発明の共重合反応に際しては、前記反応条件の他の条件や操作は、特に限定されることなく広い範囲にわたつて採用され得る。例えば、共重合反応温度は、重合開始源の種類や反応モ

(18)

ル比などにより最適値が選定され得るが、通常は余りに高温度や低温度は工業的实施に対して不利となるので、20～90℃、好ましくは30～80℃程度から選定される。

而して、本発明において重合開始源としては、前記の好適な反応温度において高い活性を示すものを選定するのが望ましい。例えば、室温以下でも高活性の電離性放射線を採用することもできるが、通常はアゾ化合物やパーオキシ化合物を採用する方が工業的实施に対して有利である。本発明で好適に採用される重合開始源は、前記共重合反応条件下に20～90℃程度で高活性を示すジコハク酸パーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジペンタフルオロプロピオニルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノワレリアン酸)、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、トープチルパーオキシイソブチレート、トープチルパ

(19)

ン化合物と特定官能性単量体の共重合反応を阻害しないもので、連鎖移動の少ないものであれば、例えばフロン系溶媒として知られている弗素化系又は弗素化塩素化系飽和炭化水素等の不活性有機溶媒を添加することもできる。

而して、本発明における水性媒体中共重合では、生成共重合体濃度を40重量%以下、好ましくは30重量%以下に制御して実施するのが好適である。余りに高濃度になると、攪拌負荷の増大、除熱困難、弗素化オレフィンモノマーの拡散不充分などの難点が認められる。

本発明においては、前記の如く得られた水性分散液は、親水性有機溶剤による置換処理にかけられる。置換処理手段については、水性分散液の分散状態を破壊することがない限り、種々の手段が採用可能である。例えば、遠心分離法による水性媒体層の分離と親水性有機溶剤添加の組合せ手段、電気傾斜法或いは凍結法による水性媒体層の分離と親水性有機溶剤添加の組み合わせ手段、或いは水より高沸点の親水性有機

(21)

ーオキシビバレート等のパーオキシエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物及びそれらのレドックス系等である。

本発明においては、重合開始剤濃度は、全単量体に対して0.0001～3重量%、好ましくは0.001～2重量%程度である。開始剤濃度を下げることによつて、生成共重合体の分子量を高めることが可能であり、高イオン交換容量を保持することが可能である。開始剤濃度を余りに高くすると、分子量の低下傾向が増し、高イオン交換容量で高分子量の共重合体の生成に対して不利となる。

その他通常の水性媒体重合において用いられる界面活性剤、分散剤、緩衝剤、pH調整剤等を添加することもできる。又、フッ素化オレフィン

(20)

溶剤の添加後、水を蒸発除去する方法などが例示され得る。通常は、遠心分離法により水性媒体層を分離し、濃縮層に親水性有機溶剤を添加しこれを遠心分離法にかけるといふ繰り返し操作により、水性媒体層を徐々に分離していくという手段が有効に採用され得る。

本発明で置換処理に使用される親水性有機溶剤としては、種々のものが例示され得る。通常は、水性媒体を円滑有利に置換分離する目的から水溶性有機溶剤を採用するのが望ましく、20℃において水に0.5重量%以上溶解するものが好適である。具体的には、アルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、アミン類などが例示される。その他、水に対する溶解度が必ずしも高くなくても、水になじみ易い親水性有機溶剤、例えば、ピロリドン類、エステル類、エーテル類なども採用され得るものであり、混合溶剤系を採用しても良い。

濃縮層に親水性有機溶剤を添加して水性媒体層を置換していく操作においては非水分散液に

(22)

残存する水の許容度に応じて繰り返し操作を行なえばよく、通常は数回で充分である。添加する有機溶剤の使用量については特に限定はないが、通常ポリマーの重量に対し0.5～20重量部で行なわれる。

本発明においては、非水分散液の濃度は60重量%迄の高濃度が可能であるが、通常5重量%から50重量%、好ましくは10重量%から40重量%の濃度で製造される。該非水分散液の粘度は、分散液の濃度及び用いる親水性有機溶剤の種類により10センチポイズから100万センチポイズ迄変化しうるが、本発明において良好な共重合体の膜状物を得る等の目的に対しては通常100センチポイズから1万ポイズの範囲で使用される。

前記非水系分散液からキャスト法により膜状物を得る際には、種々の手段、操作、条件などが、特に限定されることなく、広範囲にわたって採用され得る。而して、本発明では、膜厚についても薄肉のものから厚肉のものまで製造可

(23)

例えば親水性有機溶剤の揮発性、沸点を考慮して、揮散操作を実施するのが良い。尚、形成膜状物の再加熱処理を併用しても良いことは勿論である。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かゝる説明によつて本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。尚、実施例中の部は、特に明示しない限り重量部である。

#### 実施例 1

0.2ℓのステンレス製耐圧反応容器にイオン交換水100g、 $C_8F_{17}COONH_4$ を0.2g、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ を0.5g、 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ を0.3g、 $(NH_4)_2S_2O_8$ を0.026g仕込み、次いで20gの $CF_2=CF(CF_2)_3COOCH_3$ を仕込んだ。液体窒素で充分に脱気を行なつた後、57℃に昇温し四弗化エチレンを11.0kg/cm<sup>2</sup>まで導入し反応を行なわしめた。反応中に四弗化エチレンを連続的に系内に導入し圧力を11.0kg/cm<sup>2</sup>に保持した。4.5時間後に未反応四弗化エチレ

(25)

能である。又、膜形状についても制限がなく、かなり複雑な膜状物も製造可能である。通常は、所定の型上に前記非水系分散液を膜状に適用し、親水性有機溶剤を揮散せしめることにより酸型フッ素化重合体の膜状物が形成され得る。かゝる形成膜状物を型から剥離することにより、弗素樹脂イオン交換膜が得られる。勿論、型自体をそのまま目的に使用できる場合には、型上に膜状物を一体的に形成し、そのまま製品とすることもできる。例えば、電極を型としてその表面に膜状物を被覆形成するような場合である。膜状物の厚さは、通常1～1000μ、好ましくは50～400μ程度が好適である。

非水系分散液の型上への適用手段も、流延、塗布、噴霧などが種々採用され、ロール塗布、ドクターナイフ塗布、スクリーン印刷塗布なども可能である。親水性有機溶剤の揮散には、その種類などに応じて適宜加熱、減圧などを採用しても良い。一般的には、余りに急激な揮散は発泡などの原因ともなるので避けた方が良い。

(24)

ンをバージし反応を終了させた。更に未反応の $CF_2=CF(CF_2)_3COOCH_3$ は、トリクロロトリフルオロエタンを添加し抽出分離して、濃度19重量%の安定な水性分散液を得た。共重合体中の $CF_2=CF(CF_2)_3COOCH_3$ の組成は20.3モル%であつた。該水性分散液を遠心分離機を用い、水性媒体とポリマー濃縮層に分離した。水性媒体層を除去し新たに同量の水を添加し再び遠心操作を繰り返した。3回操作を繰り返し、重合に使用された電解質の除去を行なつた。次いで濃縮層にN-メチルピロリドンとメタノールの混合溶剤(N-メチルピロリドン/メタノール=2.5/1重量比)を15gを加えて分散液とし再び遠心操作を繰り返した。最後に濃縮層に上記組成の有機溶剤を再び加えて共重合体濃度20重量%の非水系分散液を製造した。分散液の粘度は1000センチポイズであつた。

該分散液を充分に洗浄したガラス板上に流延し、50℃において10時間、次いで150℃において5時間電気炉中に放置することにより

(26)



厚さ300μの共重合体の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量1.43ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

## 実施例2

実施例1において使用する有機溶剤を、N-メチルピロリドンとメタノールの混合溶剤からプロパノールに変更する以外は同様の操作を行ない、共重合体濃度35重量%の非水分散液を製造した。分散液の粘度は250センチポイズであり、ガラス板上に50℃において20時間放置することにより、厚さ300μの良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量1.43ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

## 実施例3

実施例1において $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ のかわりに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ を仕込み、



重合圧力13 kg/cm<sup>2</sup>で反応させる以外は同様に重合  
(27)

交換水100g、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ を0.2g、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を0.5g、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を0.3g、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を0.026g仕込み、次いで20gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を仕込んだ。液体窒素で充分に脱気を行なった後、57℃に昇温し四弗化エチレンを15.0 kg/cm<sup>2</sup>まで導入し反応を行なわしめた。反応中に四弗化エチレンを連続的に系内に導入し圧力を15.0 kg/cm<sup>2</sup>に保持した。3.5時間後に未反応四弗化エチレンをバージし反応を終了させた。更に未反応の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ は、トリクロロトリフルオロエタンを添加し抽出分離して、濃度19重量%の安定な水性分散液を得た。共重合体中の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の組成は12.1モル%であつた。該水性分散液を遠心分離機を用い、水性媒体とポリマー濃縮層に分離した。水性媒体層を除去し、新たに同量の水を添加し再び遠心操作を繰り返した。3回操作を繰り返して、重合に使用された電解質の除去を行なった。次いで濃縮層にN-メチルピ

(29)

合を行ない、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ の組



成16.0モル%の共重合体の19重量%水性分散液を得た。該水性分散液をイオン交換樹脂を用いて電解質を脱塩し、該水性分散液に100gのジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加し、ロータリーエバポレータを用い水を蒸散させた。ジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加しつつこの操作を3回繰り返し、最後にジエチレングリコールモノメチルエーテルを濃縮し、共重合体濃度30重量%で粘度380センチポイズの安定な非水分散液を得た。該分散液をガラス板上で40℃で15時間、次いで120℃で1時間放置することにより、厚さ300μの良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量1.00ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

## 実施例4

0.2ℓのステンレス製耐圧反応容器にイオン  
(28)

ロリドンとメタノールの混合溶剤(N-メチルピロリドン/メタノール=2.5/1重量比)を15gを加えて分散液とし再び遠心操作を繰り返した。最後に濃縮層に上記組成の有機溶剤を再び加えて共重合体濃度20重量%の非水系分散液を製造した。分散液の粘度は1200センチポイズであつた。

該分散液を充分に洗浄したガラス板上に流延し、50℃において10時間、次いで150℃において5時間電気炉中に放置することにより厚さ300μの共重合体の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することによりイオン交換容量0.85ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

## 実施例5

実施例4において使用する有機溶剤を、N-メチルピロリドンとメタノールの混合溶剤からプロパノールに変更する以外は同様の操作を行ない、共重合体濃度35重量%の非水分散液を製造した。分散液の粘度は300センチポイズ

(30)

厚さ300 $\mu$ の共重合体の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量1.43ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

#### 実施例2

実施例1において使用する有機溶剤を、N-メチルピロリドンとメタノールの混合溶剤からプロパノールに変更する以外は同様の操作を行ない、共重合体濃度35重量%の非水分散液を製造した。分散液の粘度は250センチポイズであり、ガラス板上に50℃において20時間放置することにより、厚さ300 $\mu$ の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量1.43ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

#### 実施例3

実施例1において $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ のかわりに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ を仕込み、



重合圧力13 kg/cm<sup>2</sup>で反応させる以外は同様に重合  
(27)

交換水100g、 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ を0.2g、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を0.5g、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を0.3g、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を0.026g仕込み、次いで20gの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を仕込んだ。液体窒素で充分に脱気を行なった後、57℃に昇温し四弗化エチレンを15.0 kg/cm<sup>2</sup>まで導入し反応を行なわしめた。反応中に四弗化エチレンを連続的に系内に導入し圧力を15.0 kg/cm<sup>2</sup>に保持した。3.5時間後に未反応四弗化エチレンをバージし反応を終了させた。更に未反応の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ は、トリクロロトリフルオロエタンを添加し抽出分離して、濃度19重量%の安定な水性分散液を得た。共重合体中の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の組成は12.1モル%であつた。該水性分散液を遠心分離機を用い、水性媒体とポリマー濃縮層に分離した。水性媒体層を除去し、新たに同量の水を添加し再び遠心操作を繰り返した。3回操作を繰り返し、重合に使用された電解質の除去を行なった。次いで濃縮層にN-メチルピ

(29)

合を行ない、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ の組



成16.0モル%の共重合体の19重量%水性分散液を得た。該水性分散液をイオン交換樹脂を用いて電解質を脱塩し、該水性分散液に100gのジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加し、ロータリーエバポレータを用い水を蒸散させた。ジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加しつつこの操作を3回繰り返し、最後にジエチレングリコールモノメチルエーテルを濃縮し、共重合体濃度30重量%で粘度380センチポイズの安定な非水分散液を得た。該分散液をガラス板上で40℃で15時間、次いで120℃で1時間放置することにより、厚さ300 $\mu$ の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量1.00ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

#### 実施例4

0.2 lのステンレス製耐圧反応容器にイオン  
(28)

ロリドンとメタノールの混合溶剤(N-メチルピロリドン/メタノール=2.5/1重量比)を15gを加えて分散液とし再び遠心操作を繰り返した。最後に濃縮層に上記組成の有機溶剤を再び加えて共重合体濃度20重量%の非水系分散液を製造した。分散液の粘度は1200センチポイズであつた。

該分散液を充分に洗浄したガラス板上に流延し、50℃において10時間、次いで150℃において5時間電気炉中に放置することにより厚さ300 $\mu$ の共重合体の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することによりイオン交換容量0.85ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

#### 実施例5

実施例4において使用する有機溶剤を、N-メチルピロリドンとメタノールの混合溶剤からプロパノールに変更する以外は同様の操作を行ない、共重合体濃度35重量%の非水分散液を製造した。分散液の粘度は300センチポイズ

(30)

であり、ガラス板上に50℃において20時間放置することにより、厚さ300μの良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することにより、イオン交換容量0.85ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

#### 実施例6

実施例4において

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{P}$  のかわりに

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  を仕込み、重合圧力14 kg/cm<sup>2</sup>で反応させる以外は同様に重合を行ない、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  の組成14.3モル%の共重合体の19重量%水性分散液を得た。該水性分散液をイオン交換樹脂を用いて電解質を脱塩し、該水性分散液に100gのジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加し、ロータリーエバポレータを用い水を蒸散させた。ジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加しつつこの操作を3回繰り返し、最後にジエチレングリコールモノメチルエーテルを濃縮し、

(31)

共重合体濃度30重量%で粘度420センチポイズの安定な非水系分散液を得た。該分散液をガラス板上に流延し、40℃において15時間、次いで120℃において1時間放置することにより、厚さ300μの共重合体の良好なフィルムを得た。該フィルムを加水分解することによりイオン交換容量2.09ミリ当量/g乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一

(32)